

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. August 2003 (14.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/066743 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09B 67/20, 67/42, C09D 11/00, C09C 3/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00921

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Januar 2003 (30.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 04 583.6 4. Februar 2002 (04.02.2002) DE
102 28 199.8 24. Juni 2002 (24.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REISACHER, Hans-
Ulrich [DE/DE]; Rietburgstr. 11, 67133 Maxdorf (DE).
GONZALEZ GOMEZ, Juan, Antonio [DE/DE];
Berthold-Schwarz-Str. 10, 67063 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PIGMENT PREPARATIONS

(54) Bezeichnung: PIGMENTZUBEREITUNGEN

(57) Abstract: Disclosed are pigment preparations containing as essential components: (A) 60 to 90 percent by weight of at least one pigment; (B) 10 to 40 percent by weight of at least one non-ionic surface-active additive on the basis of polyethers; and (C) 0.1 to 10 percent by weight of at least one anionic surface-active additive on the basis of sulfonates, sulphates, phosphonates, or phosphates, the total percentage by weight not exceeding 100 percent by weight. Also disclosed are methods for the production thereof and for coloring high-molecular organic and inorganic materials.

(57) Zusammenfassung: Pigmentzubereitungen, enthaltend als wesentliche Bestandteile (A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments, (B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern und (C) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines anionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Sulfonaten, Sulfaten, Phosphonaten oder Phosphaten, wobei die Summe der Gewichtsprozent 100 Gew.-% nicht überschreitet, und Verfahren zur ihrer Herstellung und zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien.



WO 03/066743 A1

Pigmentzubereitungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pigmentzubereitungen, welche als wesentliche Bestandteile

(A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments,

10

(B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern und

(C) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines anionischen oberflächen-

15

aktiven Additivs auf der Basis von Sulfonaten, Sulfaten, Phosphonaten oder Phosphaten

enthalten, wobei die Summe der Gewichtsprocente 100 Gew.-% nicht überschreitet.

20

Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Pigmentzubereitungen und ihre Verwendung zum Einfärben von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien.

25 Zur Pigmentierung von flüssigen Systemen, wie Anstrichmitteln, Lacken, Dispersions- und Druckfarben, werden üblicherweise Pigmentpräparationen eingesetzt, die Wasser, organisches Lösungsmittel oder Mischungen davon enthalten. Neben anionischen, kationischen, nichtionischen oder amphoteren Dispergiermitteln müssen diesen Pigmentpräparationen in der Regel weitere Hilfsmittel, wie Eintrocknungsverhinderer, Mittel zur Erhöhung der Gefrierbeständigkeit, Verdicker und Antihautmittel, zur Stabilisierung zugesetzt werden.

35 Es bestand Bedarf an neuen Pigmentzubereitungen, die in ihren koloristischen Eigenschaften und der Dispergierbarkeit den flüssigen Präparationen vergleichbar sind, jedoch nicht die genannten Zusätze erfordern und leichter zu handhaben sind. Durch einfaches Trocknen der flüssigen Präparationen können jedoch keine festen Pigmentzubereitungen erhalten werden, die vergleichbare Anwendungseigenschaften aufweisen.

45 In den US-A-4 056 402 und 4 127 422 werden trockene, nicht stauende Pigmentzubereitungen für wasserbasierende Beschichtungssysteme beschrieben. Diese Pigmentzubereitungen enthalten jedoch neben nichtionischen Dispergiermitteln als wesentlichen Bestandteil mindestens 10 Gew.-% wasserlösliche Celluloseether bzw.

wasserdispergierbare Polyvinylverbindungen und unterscheiden sich daher von den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen.

Aus den EP-A-84 645 und 403 917 sind hochkonzentrierte, feste
5 Pigmentzubereitungen für die Pigmentierung von wäßrigen, alkoholischen und wäßrig-alkoholischen Lacken und Druckfarben bekannt, die bis zu 30 Gew.-% eines Additivs auf der Basis von Umsetzungsprodukten von mindestens zweiwertigen Aminen mit Propylenoxid und Ethylenoxid, jedoch kein anionisches Additiv enthalten.

10

In der DE-A-199 05 269 werden feste Pigmentzubereitungen beschrieben, die nur nichtionische Dispergiermittel oder < 8 Gew.-% Mischungen von nichtionischen und anionischen Dispergiermitteln sowie stets als zusätzlichen wesentlichen Bestandteil einen Ver-
15 dicker auf Basis von gegebenenfalls teilhydriertem Polyvinylalkohol oder von anionischen Polyhydroxyverbindungen enthalten.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, feste Pigmentzubereitungen bereitzustellen, die sich durch insgesamt vorteil-
20 hafte Anwendungseigenschaften, insbesondere hohe Farbstärke und besonders leichte Dispergierbarkeit (Einrührbarkeit, "Stir-in"-Verhalten) in Anwendungsmedien verschiedenster Art, auszeichnen.

Demgemäß wurden Pigmentzubereitungen gefunden, welche als wesent-
25 liche Bestandteile

(A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments,

(B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächen-
30 aktiven Additivs auf der Basis von Polyethern und

(C) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines anionischen oberflächen-
aktiven Additivs auf der Basis von Sulfonaten, Sulfaten,
Phosphonaten oder Phosphaten

35

enthalten, wobei die Summe der Gewichtsprocente 100 Gew.-% nicht überschreitet.

Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung der Pigment-
40 zubereitungen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Pigment (A) zunächst in wäßriger, zumindest einen Teil des Additivs (B) enthaltender Suspension entweder in Gegenwart des Additivs (C) einer Naßzerkleinerung unterwirft oder das Additiv (C) anschließend zugibt und die Suspension dann, gegebenen-
45 falls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (B), trocknet.

3

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Pigmentzubereitungen durch Einrühren oder Schütteln in diese Materialien einträgt.

5

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten als wesentliche Bestandteile das Pigment (A), das nichtionische oberflächenaktive Additiv (B) und das anionische oberflächenaktive Additiv (C).

10

Als Komponente (A) können in den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen organische oder anorganische Pigmente enthalten sein. Selbstverständlich können die Pigmentzubereitungen auch Mischungen verschiedener organischer oder verschiedener anorgani-

15 scher Pigmente oder Mischungen von organischen und anorganischen Pigmenten enthalten.

Die Pigmente liegen in feinteiliger Form vor. Die Pigmente haben dementsprechend üblicherweise mittlere Teilchengrößen von 0,1 bis

20 5 µm.

Bei den organischen Pigmenten handelt es sich üblicherweise um organische Bunt- und Schwarzpigmente. Anorganische Pigmente können ebenfalls Farbpigmente (Bunt-, Schwarz- und Weißpigmente) so-

25 wie Glanzpigmente und die üblicherweise als Füllstoffe eingesetzten anorganischen Pigmente sein.

Im folgenden seien als Beispiele für geeignete organische Farbpigmente genannt:

30

- Monoazopigmente:

C.I. Pigment Brown 25;

C.I. Pigment Orange 5, 13, 36, 38, 64 und 67;

35

C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 51:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 58:2, 58:4, 63, 112, 146, 148, 170, 175, 184, 185, 187, 191:1, 208, 210, 245, 247 und 251;

40

C.I. Pigment Yellow 1, 3, 62, 65, 73, 74, 97, 120, 151, 154, 168, 181, 183 und 191;

C.I. Pigment Violet 32;

45

4

- Disazopigmente: C.I. Pigment Orange 16, 34, 44 und 72;
C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17,
81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174,
176, 180 und 188;

5

- Disazokondensations-
pigmente: C.I. Pigment Yellow 93, 95 und 128;
C.I. Pigment Red 144, 166, 214, 220,
221, 242 und 262;

10

C.I. Pigment Brown 23 und 41;

- Anthanthronpigmente: C.I. Pigment Red 168;

- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147, 177 und 199;
15 C.I. Pigment Violet 31;

- Anthrapyrimidin-
pigmente: C.I. Pigment Yellow 108;

- 20 - Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Orange 48 und 49;
C.I. Pigment Red 122, 202, 206 und 209;
C.I. Pigment Violet 19;

- Chinophthalonpigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
25

- Diketopyrrolopyrrol-
pigmente: C.I. Pigment Orange 71, 73 und 81;
C.I. Pigment Red 254, 255, 264, 270 und
272;

30

- Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;
C.I. Pigment Blue 80;

- Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24;
35

- Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 und 64;

- Isoindolinpigmente: C.I. Pigment Orange 61 und 69;
C.I. Pigment Red 260;
40 C.I. Pigment Yellow 139 und 185;

- Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 109, 110 und 173;

- Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31;
45

5

- Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Red 257;
C.I. Pigment Yellow 117, 129, 150, 153
und 177;
C.I. Pigment Green 8;

5

- Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43;
C.I. Pigment Red 194;

10

- Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32;
C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179, 190
und 224;
C.I. Pigment Violet 29;

15

- Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2,
15:3, 15:4, 15:6 und 16;
C.I. Pigment Green 7 und 36;

- Pyranthronpigmente: C.I. Pigment Orange 51;
C.I. Pigment Red 216;

20 - Pyrazolochinazolon-
pigmente:

- C.I. Pigment Orange 67;
C.I. Pigment Red 251;

25

- Thioindigopigmente: C.I. Pigment Red 88 und 181;
C.I. Pigment Violet 38;

- Triarylcarbonium-
pigmente:

- C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62;
C.I. Pigment Green 1;
C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169;
C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27;

30

- C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);

- C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);

35

- C.I. Pigment Brown 22.

Geeignete anorganische Farbpigmente sind z.B.:

40 - Weißpigmente:

- Titandioxid (C.I. Pigment White 6),
Zinkweiß, Farbenzinkoxid; Zinksulfid,
Lithopone;

45

6

- Schwarzpigmente:
- 5 Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black 11),
Eisen-Mangan-Schwarz, Spinellschwarz
(C.I. Pigment Black 27); Ruß (C.I. Pigment Black 7);
- Buntpigmente:
- 10 Chromoxid, Chromoxidhydratgrün;
Chromgrün (C.I. Pigment Green 48); Kobaltgrün (C.I. Pigment Green 50); Ultramarin-
grün;
- 15 Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36;
C.I. Pigment Blue 72); Ultramarinblau;
Manganblau;
- 20 Ultramarinviolett; Kobalt- und Mangan-
violett;
- Eisenoxidrot (C.I. Pigment Red 101);
Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment Red 108); Cersulfid (C.I. Pigment Red 265);
Molybdatrot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot;
- 25 Eisenoxidbraun (C.I. Pigment Brown 6 und 7), Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C.I. Pigment Brown 29, 31, 33, 34, 35, 37, 39 und 40), Chromtitangelb (C.I. Pigment Brown 24), Chromorange;
- 30 Cersulfid (C.I. Pigment Orange 75);
Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42);
Nickeltitangelb (C.I. Pigment Yellow 53;
C.I. Pigment Yellow 157, 158, 159, 160,
35 161, 162, 163, 164 und 189); Chromtitangelb;
Spinellphasen (C.I. Pigment Yellow 119); Cadmiumsulfid und Cadmiumzinksulfid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35);
Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34);
40 Bismutvanadat (C.I. Pigment Yellow 184).

Als Beispiele für üblicherweise als Füllstoffe eingesetzte anorganische Pigmente seien transparentes Siliciumdioxid, Quarzmehl, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, natürliche Glimmer, natürliche
45 und gefällte Kreide und Bariumsulfat genannt.

Bei den Glanzpigmenten handelt es sich um einphasig oder mehrphasig aufgebaute plättchenförmige Pigmente, deren Farbenspiel durch das Zusammenspiel von Interferenz-, Reflexions- und Absorptionsphänomenen geprägt ist. Als Beispiele seien Aluminiumplättchen und ein- oder mehrfach, insbesondere mit Metalloxiden beschichtete Aluminium-, Eisenoxid- und Glimmerplättchen genannt.

Als Komponente (B) enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen mindestens ein nichtionisches oberflächenaktives Additiv auf der Basis von Polyethern.

Bei den Polyethern handelt es insbesondere um Polyalkylenoxide oder Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit Alkoholen, Aminen, aliphatischen Carbonsäuren oder aliphatischen Carbonsäureamiden. Erfindungsgemäß soll dabei unter dem Begriff Alkylenoxid auch arylsubstituiertes Alkylenoxid, insbesondere phenylsubstituiertes Ethylenoxid, verstanden werden.

Neben den ungemischten Polyalkylenoxiden, vorzugsweise C₂-C₄-Alkylenoxide und phenylsubstituierte C₂-C₄-Alkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxiden, Polypropylenoxiden und Poly(phenylethylenoxide), sind vor allem Alkylenoxidblockcopolymere, aber auch statistische Copolymere dieser Alkylenoxide als Komponente (B) geeignet.

Ganz besonders geeignet sind dabei Blockcopolymere, die Polypropylenoxid- und Polyethylenoxidblöcke oder auch Poly(phenylethylenoxid)- und Polyethylenoxidblöcke aufweisen. Sie können wie die ungemischten Polyalkylenoxide durch Polyaddition der Alkylenoxide an Starterverbindungen, wie gesättigte oder ungesättigte aliphatische und aromatische Alkohole, gesättigte oder ungesättigte aliphatische und aromatische Amine, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Carbonsäuren und Carbonsäureamide, erhalten werden. Bei Einsatz von Ethylenoxid und Propylenoxid können diese Starterverbindungen zunächst mit Ethylenoxid und dann mit Propylenoxid oder vorzugsweise zunächst mit Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid umgesetzt werden. Üblicherweise werden 1 bis 300 mol, bevorzugt 3 bis 150 mol, Alkylenoxid je mol Startermolekül eingesetzt.

Geeignete aliphatische Alkohole enthalten dabei in der Regel 6 bis 26 C-Atome, bevorzugt 8 bis 18 C-Atome, und können unverzweigt, verzweigt oder cyclisch aufgebaut sein. Als Beispiele seien Octanol, Nonanol, Decanol, Isodecanol, Undecanol, Dodecanol, 2-Butyloctanol, Tridecanol, Isotridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, 2-Hexyldecanol, Heptadecanol, Octadecanol, 2-Heptylundecanol, 2-Octyldecanol, 2-Nonyltrideca-

nol, 2-Decyltetradecanol, Oleylalkohol und 9-Octadecenol sowie auch Mischungen dieser Alkohole wie C₈/C₁₀-, C₁₃/C₁₅- und C₁₆/C₁₈-Alkohole, und Cyclopentanol und Cyclohexanol genannt. Von besonderem Interesse sind die gesättigten und ungesättigten Fett-
5 alkohole, die durch Fettspaltung und Reduktion aus natürlichen Rohstoffen gewonnen werden, und die synthetischen Fettalkohole aus der Oxosynthese. Die Alkylenoxidaddukte an diese Alkohole weisen üblicherweise mittlere Molekulargewichte M_n von 200 bis 5000, vor allem von 400 bis 2000 auf.

10

Als Beispiele für die obengenannten aromatischen Alkohole seien neben α- und β-Naphthol und deren C₁-C₄-Alkylderivaten insbesondere Phenol und seine C₁-C₁₂-Alkylderivate, wie Hexylphenol, Heptylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Isononylphenol, Undecyl-
15 phenol, Dodecylphenol, Di- und Tributylphenol und Dinonylphenol genannt.

Geeignete aliphatische Amine entsprechen den oben aufgeführten aliphatischen Alkoholen. Besondere Bedeutung haben auch hier die
20 gesättigten und ungesättigten Fettamine, die vorzugsweise 14 bis 20 C-Atome aufweisen. Als aromatische Amine seien beispielsweise Anilin und seine Derivate genannt.

Als aliphatische Carbonsäuren eignen sich insbesondere gesättigte
25 und ungesättigte Fettsäuren, die bevorzugt 14 bis 20 C-Atome enthalten, und hydrierte, teilhydrierte und unhydrierte Harzsäuren sowie auch mehrwertige Carbonsäuren, z.B. Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure.

30 Geeignete Carbonsäureamide leiten sich von diesen Carbonsäuren ab.

Neben den Alkylenoxidaddukten an diese einwertigen Amine und Alkohole sind die Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle
35 Amine und Alkohole von ganz besonderem Interesse.

Als mindestens bifunktionelle Amine sind zwei- bis fünfwertige Amine bevorzugt, die insbesondere der Formel H₂N-(R-NR¹)_n-H (R: C₂-C₆-Alkylen; R¹: Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl; n: 1 bis 5) ent-
40 sprechen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Propylendiamin-1,3, Dipropylentriamin, 3-Amino-1-ethylenaminopropan, Hexamethylendiamin, Dihexamethylentriamin, 1,6-Bis-(3-amino-propylamino)hexan und N-Methyldipropylentriamin, wobei Hexa-
45 methylendiamin und Diethylentriamin besonders bevorzugt sind und Ethylendiamin ganz besonders bevorzugt ist.

Vorzugsweise werden diese Amine zunächst mit Propylenoxid und anschließend mit Ethylenoxid umgesetzt. Der Gehalt der Blockcopolymere an Ethylenoxid liegt üblicherweise bei etwa 10 bis 90 Gew.-%.

5

Die Blockcopolymere auf Basis mehrwertiger Amine weisen in der Regel mittlere Molekulargewichte M_n von 1000 bis 40000, vorzugsweise 1500 bis 30000, auf.

- 10 Als mindestens bifunktionelle Alkohole sind zwei- bis fünfwertige Alkohole bevorzugt. Beispielsweise seien C_2 - C_6 -Alkylenglykole und die entsprechenden Di- und Polyalkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butylenglykol-1,2 und -1,4, Hexylenglykol-1,6, Dipropylenglykol und Polyethylenglykol, Glycerin und
- 15 Pentaerythrit genannt, wobei Ethylenglykol und Polyethylenglykol besonders bevorzugt und Propylenglykol und Dipropylenglykol ganz besonders bevorzugt sind.

- Besonders bevorzugte Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle Alkohole weisen einen zentralen Polypropylenoxidblock auf,
- 20 gehen also von einem Propylenglykol oder Polypropylenglykol aus, das zunächst mit weiterem Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid umgesetzt wird. Der Gehalt der Blockcopolymere an Ethylenoxid liegt üblicherweise bei 10 bis 90 Gew.-%.

25

Die Blockcopolymere auf Basis mehrwertiger Alkohole weisen im allgemeinen mittlere Molekulargewichte M_n von 1000 bis 20000, vorzugsweise 1000 bis 15000, auf.

- 30 Derartige Alkylenoxidblockcopolymere sind bekannt und im Handel z.B. unter den Namen Tetronic® und Pluronic® (BASF) erhältlich.

- In Abhängigkeit von dem Anwendungsmedium, in dem die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eingesetzt werden sollen, wählt man
- 35 Alkylenoxidblockcopolymere (B) mit unterschiedlichen HLB-Werten (Hydrophilic-Lipophilic Balance) aus.

- So sind für den Einsatz in wässrigen, wässrig/alkoholischen und alkoholischen Systemen Alkylenoxidblockcopolymere (B) mit HLB-Werten von etwa ≥ 10 bevorzugt, was einem Ethylenoxidanteil an den Copolymeren von in der Regel ≥ 25 Gew.-% entspricht.
- 40

- Sollen die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate in kohlenwasserstoffbasierenden (z.B. mineralöl- und xylohaltigen) Systemen
- 45 oder Systemen auf Nitrocellulosebasis zum Einsatz kommen, so sind Alkylenoxidblockcopolymere (B) mit HLB-Werten von etwa < 10 beson-

ders geeignet, was einem Ethylenoxidanteil an den Copolymeren von im allgemeinen < 25 Gew.-% entspricht.

Als Komponente (C) enthalten die erfindungsgemäßen Pigment-
5 zubereitungen mindestens ein anionisches oberflächenaktives Additiv auf der Basis von Sulfonaten, Sulfaten, Phosphonaten oder Phosphaten.

Beispiele für geeignete Sulfonate sind aromatische Sulfonate, wie
10 p-C₈-C₂₀-Alkylbenzolsulfonate, Di-(C₁-C₈-alkyl)naphthalinsulfonate und Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd, und aliphatische Sulfonate, wie C₁₂-C₁₈-Alkansulfonate, α-Sulfofettsäure-C₂-C₈-alkylester, Sulfobernsteinsäureester und Alkoxy-, Acyloxy- und Acylaminoalkansulfonate.

15 Bevorzugt sind die Arylsulfonate, wobei die Di-(C₁-C₈-alkyl)naphthalinsulfonate besonders bevorzugt sind. Ganz besonders bevorzugt sind Diisobutyl- und Diisopropylnaphthalinsulfonat.

20 Beispiele für geeignete Sulfate sind C₈-C₂₀-Alkylsulfate.

Eine weitere wichtige Gruppe anionischer Additive (C) bilden die Sulfonate, Sulfate, Phosphonate und Phosphate der als nicht-ionische Additive (B) genannten Polyether.

25 Diese können durch Umsetzung mit Phosphorsäure, Phosphorpentoxid und Phosphonsäure bzw. Schwefelsäure und Sulfonsäure in die Phosphorsäuremono- oder -diester und Phosphonsäureester bzw. die Schwefelsäuremonoester und Sulfonsäureester überführt werden.

30 Diese sauren Ester liegen, wie die weiter oben aufgeführten Sulfonate und Sulfate, bevorzugt in Form wasserlöslicher Salze, insbesondere als Alkalimetallsalze, vor allem Natriumsalze, und Ammoniumsalze vor, sie können jedoch auch in Form der freien Säuren eingesetzt werden.

35 Bevorzugte Phosphate und Phosphonate leiten sich vor allem von alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten, Fett- und Oxoalkoholen, Alkylphenolen, Fettaminen, Fettsäuren und Harzsäuren ab, bevorzugte Sulfate und Sulfonate basieren insbesondere auf
40 alkoxylierten, vor allem ethoxylierten, Fettalkoholen, Alkylphenolen und Aminen, auch mehrwertigen Aminen, wie Hexamethylen-diamin.

Derartige anionische oberflächenaktive Additive sind bekannt und
45 im Handel z.B. unter den Namen Nekal[®] (BASF), Tamol[®] (BASF), Crodafos[®] (Croda), Rhodafac[®] (Rhodia), Maphos[®] (BASF), Texapon[®]

11

(Cognis), Empicol® (Albright & Wilson), Matexil® (ICI), Soprophor® (Rhodia) und Lutensit® (BASF) erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten 60 bis 90.

- 5 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 85 Gew.-%, der Komponente (A), 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, der Komponente (B) und 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 8 Gew.-%, der Komponente (C).

- 10 Sie können vorteilhaft nach dem ebenfalls erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren erhalten werden, indem man das Pigment (A) zunächst in wäßriger, zumindest einen Teil des nichtionischen Additivs (B) enthaltender Suspension entweder in Gegenwart des Additivs (C) einer Naßzerkleinerung unterwirft oder das Additiv 15 (C) anschließend zugibt und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (B), trocknet.

Das Pigment (A) kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als trockenes Pulver oder in Form eines Preßkuchens eingesetzt werden. 20

- Bei dem eingesetzten Pigment (A) handelt es sich vorzugsweise um ein gefinishtes Produkt, d.h. die Primärkorngröße des Pigments ist bereits auf den für die Anwendung gewünschten Wert eingestellt. Dieser Pigmentfinish empfiehlt sich insbesondere bei organischen Pigmenten, da die bei der Pigmentsynthese anfallende Rohware in der Regel nicht direkt für die Anwendung geeignet ist. Bei anorganischen Pigmenten, z.B. bei Oxid- und Bismutvanadatpigmenten, kann die Einstellung der Primärkorngröße auch bei der 25 Pigmentsynthese erfolgen, so daß die anfallenden Pigment-suspensionen direkt beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können. 30

- Da das gefinishte Pigment (A) bei der Trocknung bzw. auf dem 35 Filteraggregat üblicherweise wieder reagglomeriert, wird es in wäßriger Suspension einer Naßzerkleinerung, z.B. einer Mahlung in einer Rührwerkskugelmühle, unterzogen.

- Bei der Naßzerkleinerung sollte zumindest ein Teil des in der 40 fertigen Pigmentzubereitung enthaltenen Additivs (B) anwesend sein, vorzugsweise setzt man die gesamte Menge Additiv (B) vor der Naßzerkleinerung zu.

- Das Additiv (C) kann vor, während oder nach der Naßzerkleinerung 45 zugesetzt werden.

12

In Abhängigkeit von der gewählten Trocknungsart - Sprühgranulierung und Wirbelschichttrocknung, Sprühtrocknung, Trocknung im Schaufeltrockner, Eindampfen und anschließende Zerkleinerung - kann die Teilchengröße der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen 5 gezielt gesteuert werden.

Bei Sprüh- und Wirbelschichtgranulierung können grobteilige Granulate mit mittleren Korngrößen von 50 bis 5000 µm, insbesondere 100 bis 1000 µm, erhalten werden. Durch Sprühtrocknung werden 10 üblicherweise Granulate mit mittleren Korngrößen < 20 µm erhalten. Feinteilige Zubereitungen können bei der Trocknung im Schaufeltrockner und beim Eindampfen mit anschließender Mahlung erhalten werden. Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen jedoch in Granulatform vor.

15

Die Sprühgranulierung führt man vorzugsweise in einem Sprühturm mit Einstoffdüse durch. Die Suspension wird hier in Form größerer Tropfen versprüht, wobei das Wasser verdampft. Die Additive (B) und (C) schmelzen bei den Trocknungstemperaturen auf und führen 20 so zur Bildung eines weitgehend kugelförmigen Granulats mit besonders glatter Oberfläche (BET-Werte von in der Regel $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$).

Die Gaseintrittstemperatur im Sprühturm liegt im allgemeinen bei 25 180 bis 300°C, bevorzugt bei 150 bis 300°C. Die Gasaustrittstemperatur beträgt in der Regel 70 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 130°C.

Die Restfeuchte des erhaltenen Pigmentgranulats liegt in der Regel 30 bei < 2 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen zeichnen sich bei der Anwendung durch ihre hervorragenden, den flüssigen Pigmentpräparationen vergleichbaren, koloristischen Eigenschaften, insbesondere ihre Farbstärke und Brillanz, ihren Farbton und ihr 35 Deckvermögen, und vor allem durch ihr Stir-in-Verhalten aus, d.h. sie können mit sehr geringem Energieeintrag durch einfaches Einrühren oder Schütteln in den Anwendungsmedien verteilt werden. Dies gilt insbesondere für die grobteiligen Pigmentgranulate, die 40 die bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen darstellen.

Im Vergleich zu flüssigen Pigmentpräparationen weisen die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen zudem folgende Vorteile 45 auf: Sie haben einen höheren Pigmentgehalt. Während flüssige Präparationen bei der Lagerung zu Viskositätsänderungen neigen und mit Konservierungsmitteln und Mitteln zur Erhöhung der Gefrier-

13

und/oder Eintrocknungsbeständigkeit versetzt werden müssen, zeigen die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sehr gute Lagerstabilität. Sie sind hinsichtlich Verpackung, Lagerung und Transport wirtschaftlich und ökologisch vorteilhaft. Da sie
5 lösungsmittelfrei sind, weisen sie höhere Flexibilität in der Anwendung auf.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in Granulatform zeichnen sich durch ausgezeichnete Abriebfestigkeit, geringe Kompaktierungs- bzw. Verklumpungsneigung, gleichmäßige Kornverteilung,
10 gute Schütt-, Riesel- und Dosierfähigkeit sowie Staubbefreiheit bei Handling und Applikation aus.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eignen sich hervorragend zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien jeglicher Art. Flüssige Anwendungsmedien können
15 dabei auch rein wässrig sein, Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln, z.B. Alkoholen, enthalten oder nur auf organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Glykolethern, Ketonen, z.B. Methylethylketon, Amiden, z.B. N-Methylpyrrolidon und
20 Dimethylformamid, Estern, z.B. Essigsäureethyl- und -butylester und Methoxypropylacetat, aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Xylol, Mineralöl und Benzin, basieren.

25 Falls der HLB-Wert des in den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthaltenen Additivs (B) nicht wie oben beschrieben auf den Charakter des Anwendungsmediums abgestimmt ist, können die Zubereitungen zunächst in ein mit dem jeweiligen Anwendungsmedium verträgliches Lösungsmittel eingerührt werden, was wie-
30 derum mit sehr geringem Energieeintrag möglich ist, und dann in dieses Anwendungsmedium eingetragen werden. So können z.B. Aufschlämmungen von Pigmentzubereitungen mit hohen HLB-Werten in Glykolen oder sonstigen in der Lackindustrie üblichen Lösungsmitteln, wie Methoxypropylacetat, verwendet werden, um die Pigment-
35 zubereitungen mit kohlenwasserstoffbasierenden Systemen oder Systemen auf Nitrocellulosebasis verträglich zu machen.

Als Beispiele für Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eingefärbt werden können, seien genannt:
40 Lacke, z.B. Bautenlacke, Industrielacke, Fahrzeuglacke, strahlungshärtbare Lacke; Anstrichmittel, sowohl für den Bauteaußen- als auch -innenbereich, z.B. Holzanstrichmittel, Kalkfarben, Leimfarben, Dispersionsfarben; Druckfarben, z.B. Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, Toluoltiefdruckfarben, Textil-
45 druckfarben, strahlungshärtbare Druckfarben; Tinten, auch Ink-Jet-Tinten; Colorfilter; Baustoffe (üblicherweise wird erst nach trockenem Vermischen von Baustoff und Pigmentzubereitung Wasser

zugesetzt), z.B. Silikatputzsysteme, Zement, Beton, Mörtel, Gips; Asphalt, Dichtungsmassen; cellulosehaltige Materialien, z.B. Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können; Klebstoffe; filmbildende polymere Schutzkolloide, wie sie beispielsweise in der Pharmaindustrie verwendet werden; kosmetische Artikel; Detergentien.

Besonders vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen als Mischkomponenten in Farbmisch- oder Abtönsystemen eingesetzt werden. Aufgrund ihres Stir-in-Verhaltens können sie dabei direkt als Feststoff zum Einsatz kommen. Gewünschtenfalls können sie jedoch auch zunächst in Basisfarben, Mischlacken und Abtönfarben (insbesondere Farben mit hohem Feststoffgehalt, "HS-Farben") oder noch höher pigmentierte Abtönpasten überführt werden, die dann die Komponenten des Mischsystems darstellen. Die Einstellung des gewünschten Farbtons und damit die Mischung der Farbkomponenten kann visuell über ein System von Farbkarten in möglichst vielen Farbtonabstufungen, die auf Farbstandards, wie RAL, BS und NCS, basieren, erfolgen oder bevorzugt computergesteuert vorgenommen werden, wodurch eine unbegrenzte Anzahl von Farbtönen zugänglich ist ("computer color matching").

Beispiele

Herstellung und Prüfung von erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in Granulatform

Beispiele 1 bis 13:

Die Herstellung der Pigmentgranulate erfolgte, indem eine Suspension von 19 kg Additiv (B) und 80 kg gefinishtem Pigment (A) in 120 kg Wasser in einer Kugelmühle auf einen d_{50} -Wert von 0,8 μm gemahlen und dann nach Zugabe von 1 kg Additiv (C1) (Diisobutyl-naphthalinsulfonsäurenatriumsalz) in einem Sprühturm mit Einstoffdüse (Gaseintrittstemperatur 170°C, Gasaustrittstemperatur 80°C) sprühgranuliert wurde.

Beispiele 14 bis 17:

Die Herstellung der Pigmentgranulate erfolgte, indem eine Suspension von x kg gefinishtem Pigment (A), y kg Additiv (B3) und z kg Additiv (C2) in 150 kg Wasser durch Zugabe von 25 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7 eingestellt, in einer Kugelmühle auf einen d_{50} -Wert von $< 1 \mu\text{m}$ gemahlen und dann in einem Sprühturm mit Einstoffdüse (Gaseintrittstemperatur 165°C, Gasaustrittstemperatur 70°C) sprühgranuliert wurde.

15

Die Bestimmung der Farbstärke der Pigmentgranulate erfolgte farbmetrisch in der Weißaufhellung (Angabe der Färbeäquivalente FAE, DIN 55986) in einer wasserbasierenden Dispersionsfarbe. Dazu wurde eine Mischung von jeweils 1,25 g Pigmentgranulat und 50 g eines wasserbasierenden Prüfbinders auf Styrol/Acrylatbasis mit einem Weißpigmentgehalt von 16,4 Gew.-% (TiO_2 , Kronos 2043) (Prüfbinder 00-1067, BASF) in einem 150 ml-Kunststoffbecher mit einem Schnellrührer 3 min bei 1500 U/min homogenisiert. Die erhaltene Farbe wurde dann mit einer 100 μm -Spiralraketel auf schwarz/weißen Prüfkarton aufgezogen und 30 min getrocknet.

Den jeweils analogen Dispersionsfarben, die mit handelsüblichen wäßrigen Präparationen der Pigmente hergestellt wurden, wurde der FAE-Wert 100 (Standard) zugeordnet. FAE-Werte < 100 bedeuten eine höhere Farbstärke als beim Standard, FAE-Werte > 100 entsprechend eine kleinere Farbstärke.

In Tabelle 1 und 2 sind Einzelheiten zu den hergestellten Pigmentgranulaten sowie die jeweils erhaltenen FAE-Werte zusammengestellt. Als Additive (B) und (C) wurden eingesetzt:

B1: Blockcopolymer auf Basis Ethylendiamin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einem Ethylenoxidgehalt von 40 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 12000

25

B2: Blockcopolymer auf Basis Ethylendiamin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einem Ethylenoxidgehalt von 40 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 6700

B3: Propylenoxid/Ethylenoxid/Blockcopolymer mit zentralem Polypropylenoxidblock, einem Ethylenoxidgehalt von 50 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 6500

C1: Diisobutylnaphthalinsulfonsäurenatriumsalz

35

C2: Saurer Phosphorsäureester auf Basis von ethoxyliertem C_8 - C_{10} -Oxoalkohol (6 mol EO/mol Alkohol)

40

45

Tabelle 1

Bsp.	Pigment (A)	Additiv (B)	d ₅₀ [μm]	BET [m ² /g]	FAE
5	1 C.I. P. Y. 42	B1	310	5	88
	2 C.I. P. Y. 74	B1	290	3	100
	3 C.I. P. Y. 138	B1	290	1	102
	4 C.I. P. Y. 184	B1	320	1	103
	5 C.I. P. R. 101	B1	310	3	100
10	6 C.I. P. R. 112	B1	330	1	98
	7 C.I. P. R. 122	B1	290	1	100
	8 C.I. P. V. 19	B1	260	2	88
	9 C.I. P. V. 23	B1	280	1	96
	10 C.I. P. B. 15:2	B1	290	2	100
15	11 C.I. P. B. 15:3	B2	310	6	97
	12 C.I. P. G. 7	B1	280	1	100
	13 C.I. P. Bk. 7	B1	300	4	100

Tabelle 2

Bsp.	Pigment		Additiv (B3)	Additiv (C2)	FAE
	(A)	x kg	y kg	z kg	
20	14 C.I. P. Y. 74	75	20	5	100
	15 C.I. P. Y. 138	75	20	5	99
	16 C.I. P. B. 15:3	80	16	4	97
	17 C.I. P. Bk. 7	75	20	5	98

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Pigmentzubereitungen, enthaltend als wesentliche Bestandteile
5 (A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments,
(B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen ober-
flächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern und
10 (C) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines anionischen ober-
flächenaktiven Additivs auf der Basis von Sulfonaten,
Sulfaten, Phosphonaten oder Phosphaten,
15 wobei die Summe der Gewichtsprocente 100 Gew.-% nicht über-
schreitet.
2. Pigmentzubereitungen nach Anspruch 1, die als Komponente (B)
Alkylenoxidblockcopolymere enthalten.
20
3. Pigmentzubereitungen nach Anspruch 1 oder 2, die als Kompo-
nente (B) Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle
Amine oder Alkohole enthalten.
- 25 4. Pigmentzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, die als
Komponente (C) Arylsulfonate und/oder Ethersulfate enthalten.
5. Pigmentzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, die als
Komponente (C) Etherphosphate enthalten.
30
6. Pigmentzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 5, die in Form
von Granulaten mit einer mittleren Korngröße von 50 bis 5000
µm und einer BET-Oberfläche von $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$ vorliegen.
- 35 7. Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen gemäß den
Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Pig-
ment (A) zunächst in wäßriger, zumindest einen Teil des
Additivs (B) enthaltender Suspension entweder in Gegenwart
des Additivs (C) einer Naßzerkleinerung unterwirft oder das
40 Additiv (C) anschließend zugibt und die Suspension dann, ge-
gebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (B),
trocknet.

18

8. Verfahren zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man Pigmentzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 durch Einrühren oder Schütteln in diese Materialien einträgt.

5

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Lacke, Anstrichmittel, Druckfarben, Tinten und Beschichtungssysteme einfärbt, die als flüssige Phase Wasser, organische Lösungsmittel oder Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln enthalten.

10

10. Verfahren zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien unter Verwendung von Farbmischsystemen, dadurch gekennzeichnet, daß man Pigmentzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Mischkomponenten einsetzt.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP 03/00921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09B67/20 C09B67/42 C09D11/00 C09C3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B C09D C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 01 759 A (BAYER AG) 22 July 1999 (1999-07-22) examples	1,2,4,7
A	DE 199 05 269 A (BAYER AG) 10 August 2000 (2000-08-10) cited in the application claims; example 3	1,8-10
A	US 5 282 898 A (WU JOSEPH H Z) 1 February 1994 (1994-02-01) examples	1,9
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June 2003

Date of mailing of the international search report

24/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Ketterer, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/00921

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199510 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1995-070145 XP002243813 & JP 06 345566 A (KAWAMURA KAGAKU KK), 20 December 1994 (1994-12-20) abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,9
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197638 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 1976-71102X XP002243814 & JP 51 088523 A (SAKAKIBARA M), 3 August 1976 (1976-08-03) abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,9
A	<p>WO 01 93677 A (BAYER AG ; NYSSSEN PETER ROGER (DE); ZIMMERMANN MANFRED (DE)) 13 December 2001 (2001-12-13) abstract; claim 6</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,8-10
A	<p>US 4 456 485 A (IYENGAR DORESWAMY R ET AL) 26 June 1984 (1984-06-26) abstract; claims</p> <p style="text-align: center;">----</p>	1,8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/00921

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19801759	A	22-07-1999	DE 19801759 A1	22-07-1999
			AT 226615 T	15-11-2002
			AU 2515899 A	09-08-1999
			DE 59903161 D1	28-11-2002
			WO 9937718 A1	29-07-1999
			EP 1049745 A1	08-11-2000
			TW 459024 B	11-10-2001
			US 6478866 B1	12-11-2002
DE 19905269	A	10-08-2000	DE 19905269 A1	10-08-2000
			AU 2545200 A	29-08-2000
			CZ 20012879 A3	17-10-2001
			DE 10080291 D2	24-01-2002
			WO 0047681 A1	17-08-2000
			GB 2363127 A	12-12-2001
US 5282898	A	01-02-1994	EP 0574259 A2	15-12-1993
			FI 932688 A	13-12-1993
			US 5232881 A	03-08-1993
JP 6345566	A	20-12-1994	JP 7100638 B	01-11-1995
JP 51088523	A	03-08-1976	JP 52000969 B	11-01-1977
WO 0193677	A	13-12-2001	DE 10028411 A1	21-02-2002
			AU 7242701 A	17-12-2001
			WO 0193677 A1	13-12-2001
US 4456485	A	26-06-1984	US 4373962 A	15-02-1983
			CA 1222602 A1	09-06-1987
			AU 547299 B2	17-10-1985
			AU 8213582 A	16-12-1982
			CA 1174009 A1	11-09-1984
			JP 1673266 C	12-06-1992
			JP 3035346 B	27-05-1991
			JP 57202352 A	11-12-1982

INTERNATIONALER FORSCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/00921

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHED AREAS

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09B C09D C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 198 01 759 A (BAYER AG) 22. Juli 1999 (1999-07-22) Beispiele ---	1,2,4,7
A	DE 199 05 269 A (BAYER AG) 10. August 2000 (2000-08-10) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiel 3 ---	1,8-10
A	US 5 282 898 A (WU JOSEPH H Z) 1. Februar 1994 (1994-02-01) Beispiele ---	1,9
	-/-	

X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A": Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

*O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

10. Juni 2003

24/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ketterer, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP 03/00921

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199510 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1995-070145 XP002243813 & JP 06 345566 A (KAWAMURA KAGAKU KK), 20. Dezember 1994 (1994-12-20) Zusammenfassung</p>	1,9
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197638 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 1976-71102X XP002243814 & JP 51 088523 A (SAKAKIBARA M), 3. August 1976 (1976-08-03) Zusammenfassung</p>	1,9
A	<p>WO 01 93677 A (BAYER AG ;NYSSSEN PETER ROGER (DE); ZIMMERMANN MANFRED (DE)) 13. Dezember 2001 (2001-12-13) Zusammenfassung; Anspruch 6</p>	1,8-10
A	<p>US 4 456 485 A (IYENGAR DORESWAMY R ET AL) 26. Juni 1984 (1984-06-26) Zusammenfassung; Ansprüche</p>	1,8-10

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/00921

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19801759	A	22-07-1999	DE 19801759 A1	22-07-1999
			AT 226615 T	15-11-2002
			AU 2515899 A	09-08-1999
			DE 59903161 D1	28-11-2002
			WO 9937718 A1	29-07-1999
			EP 1049745 A1	08-11-2000
			TW 459024 B	11-10-2001
			US 6478866 B1	12-11-2002
DE 19905269	A	10-08-2000	DE 19905269 A1	10-08-2000
			AU 2545200 A	29-08-2000
			CZ 20012879 A3	17-10-2001
			DE 10080291 D2	24-01-2002
			WO 0047681 A1	17-08-2000
			GB 2363127 A	12-12-2001
US 5282898	A	01-02-1994	EP 0574259 A2	15-12-1993
			FI 932688 A	13-12-1993
			US 5232881 A	03-08-1993
JP 6345566	A	20-12-1994	JP 7100638 B	01-11-1995
JP 51088523	A	03-08-1976	JP 52000969 B	11-01-1977
WO 0193677	A	13-12-2001	DE 10028411 A1	21-02-2002
			AU 7242701 A	17-12-2001
			WO 0193677 A1	13-12-2001
US 4456485	A	26-06-1984	US 4373962 A	15-02-1983
			CA 1222602 A1	09-06-1987
			AU 547299 B2	17-10-1985
			AU 8213582 A	16-12-1982
			CA 1174009 A1	11-09-1984
			JP 1673266 C	12-06-1992
			JP 3035346 B	27-05-1991
			JP 57202352 A	11-12-1982

THIS PAGE BLANK (USPTO)